

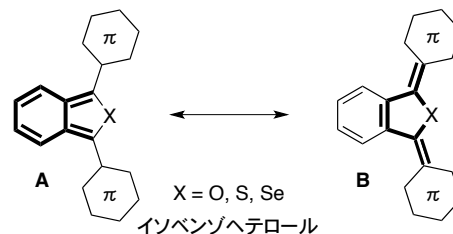
2016 年度 修士論文要旨

イソベンゾヘテロール骨格を有する新しい色素材料の開発

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 羽村研究室 片岡裕貴

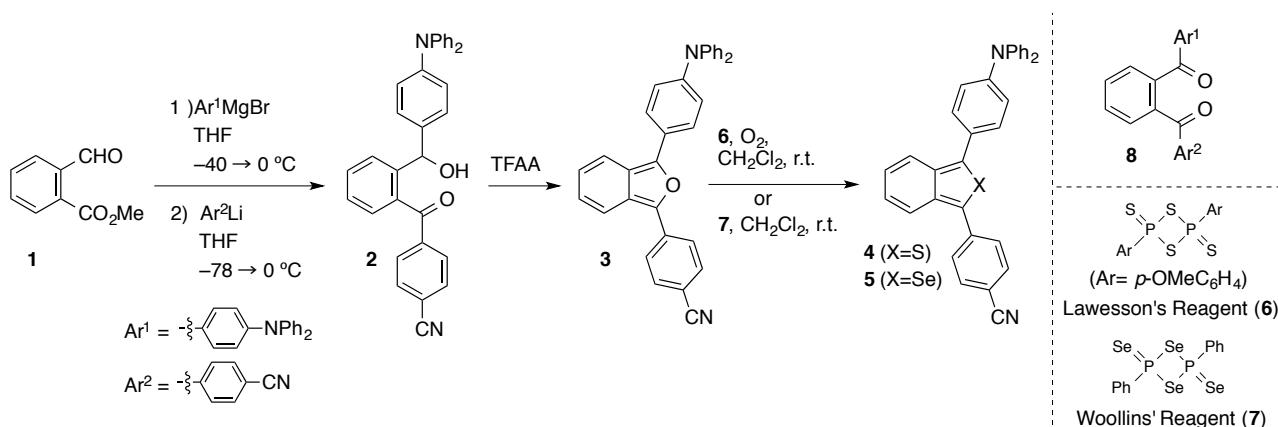
イソベンゾヘテロールは、キノジメタンの2つのエキソ二重結合をヘテロ原子で架橋した構造を持つ 10π 共役系の芳香族分子である。この分子は、キノイド構造に由来する特徴的な反応性や物性を潜在している。中でも、イソベンゾヘテロールの1位および3位に π 電子系を導入した分子は、キノイド構造 **B** の寄与によって π 共役系を有効に拡張できるため、新たな機能性分子創製への展開が期待できる。



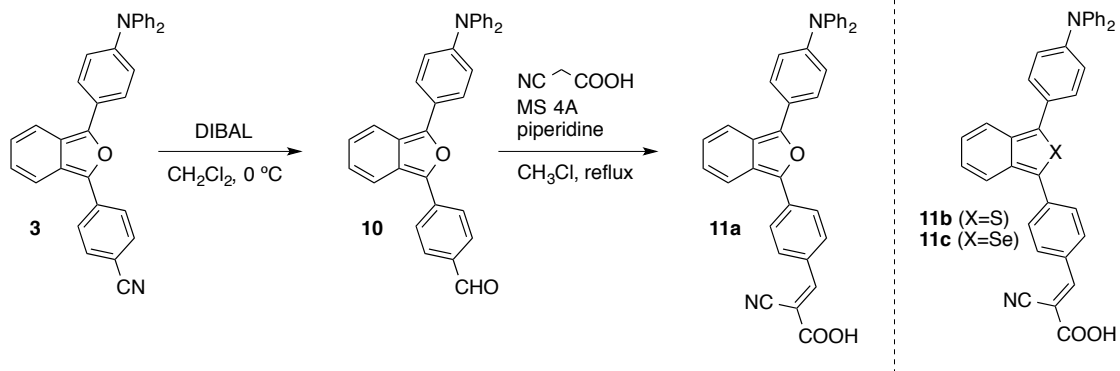
このような背景の下、本修士課程研究では、先に当研究室で開発したイソベンゾフランのワンポット合成法を基盤とする新しい色素分子の合成と機能性材料の創製を目指した。具体的には、イソベンゾヘテロールを π スペーサーとしてドナー基とアクセプター基を導入した D- π -A 型のイソベンゾヘテロールを合成するとともに、それを色素材料とする色素増感太陽電池の作成と性能評価を行った。

1. D- π -A 型イソベンゾヘテロールの合成

オルトホルミル安息香酸エステル **1** に対してジフェニルアミノフェニル基を有する Grignard 反応剤とシアノフェニル基を有するアリールリチウムを順次作用させてヒドロキシケトン **2** を得た。続いて、化合物 **2** に酸を作用させると環化、脱水・芳香族化が連続的に進行し、D- π -A 型のイソベンゾフラン **3** を合成することができた。このようにして合成したイソベンゾフラン **3** に Lawesson 試薬 (**6**) を作用させると、イソベンゾチオフェン **4** に変換することができた。また、この反応では Lawesson 試薬の代わりに Woollins 試薬 (**7**) を作用させることによって、イソベンゾセレノフェン **5** を合成することもできた。なお、ヒドロキシケトン **2** や酸化度の異なるジケトン **8** を同様の条件に付すことにより、対応するイソベンゾチオフェン **4** やイソベンゾセレノフェン **5** を得ることができた。



さらに、このようにして合成したイソベンゾフラン **3** のシアノ基を足掛かりとして、各種 D- π -A 型のイソベンゾヘテロールに変換することができた。すなわち、イソベンゾフラン **3** に、DIBAL を作用させてホルミル体 **10** へと誘導した後、脱水縮合によってシアノアクリル基を導入し、D- π -A 型のイソベンゾフラン **11a** を得た。同様に、イソベンゾチオフェン **11b** やイソベンゾセレノフェン **11c** も合成することができた。



2. 色素増感太陽電池

このようにして合成した D- π -A 型のイソベンゾヘテロールを用いてデバイスを作製し、色素増感太陽電池の性能評価を行ったところ、アクセプター基にシアノ基やホルミル基を有する色素より作製したデバイスは太陽電池特性を示さなかった。一方、シアノアクリル基を有する色素は優れた太陽電池特性を示した。例えば、イソベンゾチオフェン **11b** より作製した太陽電池の光電変換効率は 5.61% (短絡電流密度 12.21 mA/cm², 解放電圧 0.66 V, 曲線因子 0.70) であった。さらに検討の結果、ドナー基と π スパースーにアルキル基を導入した色素分子 **12a**, **12b** の場合、より優れた太陽電池特性を示した。これは、アルキル基の導入によって電荷再結合が抑制されたためであると考えている。

